

IN THE U.S. PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Applicant: NAKASHIMA, Hiroshi Conf.:  
Appl. No.: NEW Group:  
Filed: September 16, 2003 Examiner:  
For: METHOD OF PRODUCING FILM

L E T T E R

Commissioner for Patents  
P.O. Box 1450  
Alexandria, VA 22313-1450

September 16, 2003

Sir:

Under the provisions of 35 U.S.C. § 119 and 37 C.F.R. § 1.55(a), the applicant(s) hereby claim(s) the right of priority based on the following application(s):


<u>Country</u>	<u>Application No.</u>	<u>Filed</u>
JAPAN	2002-269781	September 17, 2002

A certified copy of the above-noted application(s) is(are) attached hereto.

If necessary, the Commissioner is hereby authorized in this, concurrent, and future replies, to charge payment or credit any overpayment to Deposit Account No. 02-2448 for any additional fee required under 37 C.F.R. §§ 1.16 or 1.17; particularly, extension of time fees.

Respectfully submitted,

BIRCH, STEWART, KOLASCH & BIRCH, LLP

By   
Marc S. Weiner, #32,181

MSW/smt  
0879-0415P

P.O. Box 747  
Falls Church, VA 22040-0747  
(703) 205-8000

Attachment(s)

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

NAKASHIMA  
September 16, 2003  
BSKB, LLP  
703-205-8000  
0879-0415P  
1 of 1

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日  
Date of Application:

2002年 9月17日

出 願 番 号  
Application Number:

特願2002-269781

[ ST.10/C ]:

[ JP 2002-269781 ]

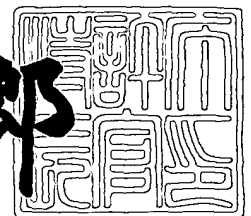
出 願 人  
Applicant(s):

富士写真フイルム株式会社

2003年 5月 6日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

太田信一郎



出証番号 出証特2003-3031049

【書類名】 特許願

【整理番号】 FJ2002-234

【提出日】 平成14年 9月17日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 B29D 7/00

【発明者】

    【住所又は居所】 神奈川県南足柄市中沼 2 1 0 番地 富士写真フイルム株式会社内

    【氏名】 中嶋 浩

【特許出願人】

    【識別番号】 000005201

    【氏名又は名称】 富士写真フイルム株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100083116

    【弁理士】

    【氏名又は名称】 松 浦 憲 三

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 012678

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 図面 1

    【物件名】 要約書 1

    【包括委任状番号】 9801416

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 フィルム製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

高分子材料を溶媒に溶解したドープを流延支持体上に流延し、該流延したドープを前記流延支持体からフィルムとして剥離し、剥離したフィルムをその幅方向に延伸又は規制するテンター処理を行った後に、前記フィルムを複数のロールに掛け渡して搬送しつつ乾燥させるロール乾燥処理を行うフィルム製造方法において、

前記テンター処理後の前記ロール乾燥処理開始時における前記フィルムの溶剤含有量を 3 ～ 8 湿量基準重量%の範囲内にし、前記ロール乾燥処理中における前記フィルム表面温度を該フィルムの  $T_g$ （ガラス転移点温度） $-15^{\circ}\text{C} \sim T_g$  の範囲内にすると共にフィルム搬送方向の伸び率を  $-2\% \sim 3\%$  以下の範囲内にすることを特徴とするフィルム製造方法。

【請求項 2】

前記ロール乾燥処理は、前記フィルムを少なくとも 10 本以上のロールに掛け渡すことを特徴とする請求項 1 のフィルム製造方法。

【請求項 3】

前記ロール乾燥処理を行うゾーンでの前記フィルムの滞在時間を 1 分以上にすることを特徴とする請求項 1 又は 2 のフィルム製造方法。

【請求項 4】

前記ポリマーはセルロースアシレートであることを特徴とする請求項 1 ～ 3 の何れか 1 のフィルム製造方法。

【請求項 5】

請求項 1 ～ 4 の何れか 1 の製造方法で製造されたフィルムを使用して製造されたことを特徴とする偏光板。

【請求項 6】

請求項 1 ～ 4 の何れか 1 の製造方法で製造されたフィルムを使用して製造されたことを特徴とする LCD 用フィルム。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明はフィルム製造方法に係り、特に液晶表示装置の偏光板の保護フィルム、光学補償フィルム、カラーフィルム、あるいは写真感光材料等の用途に適しているセルロースアシレートフィルムのフィルム製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

セルロースアシレートフィルム、特にセルローストリアセテートフィルム（TACフィルム）は、光学的等方性に優れていることから、近年市場の拡大している液晶表示装置の偏光板の保護フィルム、光学補償フィルムやカラーフィルムの用途に使用されている。

【0003】

セルロースアシレートフィルムは、一般的に溶液製膜法により製造され、ポリマー（高分子材料）を溶媒（主に有機溶媒）に溶解してドープを調製し、このドープを流延バンドや流延ドラムなどの流延支持体に流延した後、流延支持体から剥ぎ取ってフィルムを製膜し、製膜したフィルムを乾燥することにより製造される。溶液製膜法の場合、フィルムの収縮等によりフィルム面に小さな皺が発生することがあり、これに対する一般的な対策としては、流延支持体から剥離したフィルムをその幅方向に延伸又は規制するテンター処理を行うことにより改善している。

【0004】

ところで、流延支持体からフィルムを剥ぎ取る際に、フィルム幅方向における剥離荷重を完全に同じにすることは困難であり、剥離荷重の分布や変動による不均一が生じ易い。この結果、フィルムに作用する剥離力が部分的に異なることによるフィルムの各部分での延伸の程度にバラツキが生じ、このバラツキに起因して剥離後のフィルムに微小な厚みムラ（以下「流延ベコ」と称す）が生じることがある。この流延ベコは上記した皺の場合と同様に製品となったフィルムの平滑性や平面性を悪化させる。この流延ベコについては、フィルムが厚い場合には

フィルム品質への影響が目立たなかったが、フィルムが極めて薄膜化している昨今においては、微小な流延ベコであってもフィルムの平滑性や平面性の悪化として顕在化するため、フィルム品質に与える影響が大きい。

## 【 0 0 0 5 】

流延ベコの発生要因である剥離荷重の分布や変動の原因としては、流延支持体の一部に経時的に付着蓄積するドーブ等の付着物、流延支持体上のフィルムの乾燥ムラ、流延支持体自体の温度ムラ、流延時のドーブの濃度ムラ等が関係すると考えられる。また、上記した剥離荷重の分布・変動以外にも、流延時の流延膜の厚みムラがそのまま剥離後のフィルムにおける流延ベコになることもある。流延ベコの発生はフィルムの外観を低下させるだけでなく、フィルムに塗布液を塗布する場合やフィルムを液晶等に貼り合わせる場合に顕在化し、製品故障の原因になる。最近では特に、高品質化が著しい光学用途フィルム（LCD用途）では、この流延ベコは致命的な欠陥になる。

## 【 0 0 0 6 】

流延ベコ対策としては、流延ベコの発生要因である剥離荷重の分布や変動をなくす改善、或いは流延時の流延膜の厚みムラをなくす改善を行うことが本質的な対策であるが、現実にはこれらの改善にも限界がある。この為、改善効果が十分でない場合には、最終的な対策として、フィルムの製造速度を落として流延支持体上でのドーブの自己支持性を高めてから、ドーブを流延支持体からフィルムとして剥離することで、流延ベコが発生しにくいようにしており、生産性が低下するという問題がある。

## 【 0 0 0 7 】

溶液製膜法により製造されるフィルムの平滑性や平面性の改良のための従来技術としては、次のようなものがある。例えば、特許文献1には、熱可塑性プラスチックフィルムを、遠赤外線ヒータと加熱ローラで加熱しつつ搬送して平坦にするローラ加熱工程の後にローラ冷却工程を設けた熱可塑性プラスチックフィルムの平面性改良方法が開示されている。特許文献2には、第1、第2乾燥室において膜の残量溶媒を10%以下にし、且つ膜の表面温度を最終乾燥室における表面温度よりも15℃以上低くし、最終乾燥室において膜の表面温度をガラス転移

温度からガラス転移温度+40°Cの範囲に維持しつつロールに巻回して膜を搬送することにより、セルローストリアセテートフィルムの表面にスジバリ（搬送過程において搬送方向に発生する連続的なしわ）を改善することが開示されている。特許文献3には、流延面から剥離されたウェブをその溶媒含有率が50重量%未満、12重量%以上で、幅延伸装置で延伸しつつ乾燥させることが開示されている。

【0008】

【特許文献1】

特開平8-142209号公報

【0009】

【特許文献2】

特開平4-286611号公報

【0010】

【特許文献3】

特開平11-48371号公報

【0011】

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、特許文献1の方法は、溶液製膜法の下流位置にローラ加熱工程やローラ冷却工程を設けなくてはならず、通常の溶液製膜法におけるテンター工程やロール乾燥工程をそのまま利用できないので、設備を改造しなくてはならないという欠点がある。

【0012】

また、特許文献2の方法は、フィルムの平面性を保持しつつ高温高速乾燥を行うもので、本願のようにフィルムに発生した流延ベコを解消するものではない。

【0013】

また、特許文献3の幅延伸装置で延伸しつつ乾燥させる方法は、フィルム面に発生した皺やフィルムの搬送方向の流延ベコの解消には効果があるが、流延ベコはフィルムの搬送方向や幅方向の色々な方向に形成されるので、フィルムの搬送方向以外の流延ベコが幅延伸処理によって却って固定化されてしまい、後の工程

で修正が困難になるという問題がある。

【0014】

従って、溶液製膜法により製造されるフィルムの平滑性や平面性の改良のための従来技術をそのまま流延ベコに適用しても十分な効果が得られないのが実情である。このような背景から、通常の溶液製膜法におけるテンター工程やロール乾燥工程をそのまま利用でき、しかもフィルム面に発生する皺と流延ベコ（微小な厚みムラ）の両方を効果的に改善できるフィルム製造方法が要望されている。

【0015】

本発明はこのような事情に鑑みてなされたもので、通常の溶液製膜法におけるテンター工程やロール乾燥工程をそのまま利用して生産性を低下させることなくフィルム面に発生する皺と流延ベコの両方を効果的に改善できるフィルム製造方法を提供することを目的とする。

【0016】

【課題を解決するための手段】

発明者は、フィルム面に発生することのある流延ベコの改善について検討したところ、次の知見を得た。即ち、流延ベコはフィルムの微小な厚みムラであることから、ロールとフィルム面とを物理的に接触させるロール乾燥処理により改善可能であるが、テンター処理後のロール乾燥処理におけるフィルムの溶剤含有量（湿量基準重量％）、換言するとテンター処理終了時にけるフィルムの溶剤含有量（湿量基準重量％）を特定しないと、テンター処理本来のフィルムの面状改善効果が低下してフィルム面に発生した皺を改善効果が低下するだけでなく、一部の流延ベコがテンター処理によって却って固定化されてしまう。従って、テンター処理後にロール乾燥処理を適切な条件で行っても流延ベコの改善効果が発揮されない。また、ロール乾燥処理による流延ベコの改善だけを考えた場合、フィルムの表面温度を高め、フィルムの搬送方向の伸び率を大きくする方が効果的であるが、新たな皺の発生や光学特性のレタデーションや面配向レタデーション（ $R_e$ 、 $R_{th}$ ）の劣化を招く弊害が生じることも分かった。本発明は、かかる知見に基づいて、テンター処理での本来の面状改善に悪影響がでないようにロール乾燥処理で如何に流延ベコを効果的に改善するかを具体的に構成したものである。

## 【 0 0 1 7 】

本発明の請求項 1 は前記目的を達成するために、高分子材料を溶媒に溶解したドープを流延支持体上に流延し、該流延したドープを前記流延支持体からフィルムとして剥離し、剥離したフィルムをその幅方向に延伸又は規制するテンター処理を行った後に、前記フィルムを複数のロールに掛け渡して搬送しつつ乾燥させるロール乾燥処理を行うフィルム製造方法において、前記テンター処理後の前記ロール乾燥処理開始時における前記フィルムの溶剤含有量（湿量基準重量％）を 3 ～ 8 湿量基準重量％（3 湿量基準重量％以上、8 湿量基準重量％以下）の範囲内にし、前記ロール乾燥処理中における前記フィルム表面温度を該フィルムの  $T_g$ （ガラス転移点温度） $-15^{\circ}\text{C}$  ～  $T_g$  の範囲内にすると共にフィルム搬送方向の伸び率を  $-2\%$  ～  $3\%$ （ $-2\%$  以上、 $3\%$  以下）の範囲内にすることを特徴とする。

## 【 0 0 1 8 】

本発明によれば、テンター処理後のロール乾燥処理開始時におけるフィルムの溶剤含有量（湿量基準重量％）を特定することで、テンター処理で流延ベコを固定化させることなくフィルム面の面状改善効果を発揮させることができると共に、ロール乾燥処理での流延ベコの改善効果を効果的に発揮させることができる。しかもロール乾燥処理中におけるフィルムの表面温度を該フィルムの  $T_g$ （ガラス転移点温度） $-15^{\circ}\text{C}$  ～  $T_g$  の範囲内に特定し、且つフィルムの搬送方向の伸び率を  $-2\%$  ～  $3\%$  の範囲内に特定することで、新たな皺の発生や光学特性（ $R_e$ 、 $R_{th}$ ）の劣化を生じさせることなく、流延ベコを改善することができる。

## 【 0 0 1 9 】

これにより、通常の溶液製膜法におけるテンター工程やロール乾燥工程をそのまま利用して生産性を低下させることなくフィルム面に発生する皺と流延ベコの両方を効果的に改善できる。

## 【 0 0 2 0 】

請求項 2 は、請求項 1 において、ロール乾燥処理は、フィルムを少なくとも 10 本以上のロールに掛け渡すようにしたもので、これによりフィルムとロールと

の接触時間を長くとれるので、流延ベコを一層効果的に改善できる。

【 0 0 2 1 】

請求項 3 は、請求項 1 又は 2 において、ロール乾燥処理を行うゾーンでの前記フィルムの滞在時間を 1 分以上にするロール乾燥処理を行うゾーンでの前記フィルムの滞在時間を 1 分以上にするようにしたもので、これにより流延ベコを一層効果的に改善できる。

【 0 0 2 2 】

請求項 4 は、請求項 1 ～ 3 の何れか 1 において、ポリマーをセルロースアシレートとしたもので、フィルムに発生した皺と流延ベコの両方を効果的に解消できる本発明は、液晶表示装置の偏光板の保護フィルム、光学補償フィルム、カラーフィルム、あるいは写真感光材料等の用途に適しているセルロースアシレートフィルムにおいて特に有効である。

【 0 0 2 3 】

請求項 5 又は 6 は、請求項 1 ～ 4 の何れか 1 の製造方法で製造されたフィルムを使用した偏光板又は LCD 用フィルムであり、本発明により製造されたフィルムは偏光板又は LCD 用フィルムとして最適である。

【 0 0 2 4 】

【発明の実施の形態】

以下添付図面に従って本発明に係るフィルム製造方法の好ましい実施の形態について説明する。

【 0 0 2 5 】

図 1 は本発明のフィルム製造方法を適用するフィルム製造装置 1 0 を示す概略図である。

【 0 0 2 6 】

同図に示すようにフィルム製造装置 1 0 は、バンドゾーン 1 2 とテンター処理ゾーン 1 3 とロール乾燥処理ゾーン 1 4 とで構成され、ロール乾燥処理ゾーン 1 4 で処理されたフィルム 2 2 は、巻取装置 3 4 に巻き取られる。また、各ゾーン 1 2、1 3、1 4 は、フィルム 2 2 が通過する通過孔 1 2 A、1 3 A、1 4 A を有するケーシング 1 1 によって区画される。

## 【 0 0 2 7 】

バンドゾーン 1 2 には、一対の支持ローラ 1 6、1 6 と、流延バンド（流延支持体に相当）1 8 と、流延ダイ 2 0 とが設けられている。一対の支持ローラ 1 6、1 6 のうちの少なくとも一方は、不図示の駆動装置に接続されている。流延バンド 1 8 は、ステンレス板などによって無端状に形成され、一対の支持ローラ 1 6、1 6 に巻き掛けられている。従って、支持ローラ 1 6 を回転駆動することによって、流延バンド 1 8 を一対の支持ローラ 1 6、1 6 間で周回走行させることができる。

## 【 0 0 2 8 】

流延ダイ 2 0 は、流延バンド 1 8 の上方に設けられており、この流延ダイ 2 0 にセルロースアシレートを有機溶媒に溶解したドープが供給される。ドープは、例えばセルロースアシレートを可塑剤、UV 吸収剤、滑り剤、その他の添加剤とともに溶媒に溶かして調製され、流延ダイ 2 0 から流延バンド 1 8 上に一定厚さで流延される。流延されたドープは流延バンド 1 8 とともに搬送され、その搬送中に流延バンド 1 8 と反対側の面（以下、エア面と称す）から有機溶媒が蒸発する。そしてドープが自己支持性を持ったところで、剥離ロール 2 4 によってフィルム 2 2 として流延バンド 1 8 から剥離される。尚、流延バンド 1 8 を流延支持体として用いたが、流延ドラム（図示せず）を用いてもよい。すなわち、表面がクロムメッキなどによって円滑になっているドラムを回転させながら、その表面にドープを流延してもよい。

## 【 0 0 2 9 】

剥離されたフィルム 2 2 は、先ず、テンター処理ゾーン 1 3 に導入され、テンター装置 3 0 によりフィルム 2 2 の幅方向の端部がクリップやピンなどで保持される。また、テンター処理ゾーン 1 3 にはエア供給口 2 3 からエアが供給され、フィルム 2 2 から揮発した溶媒を含むエアはエア排出口 2 5 から排出される。これにより、フィルム 2 2 は、その幅方向に延伸又は規制された状態で搬送されつつ乾燥される。

## 【 0 0 3 0 】

テンター処理ゾーン 1 3 で処理されたフィルム 2 2 は、ロール乾燥処理ゾーン

14に送られる。ロール乾燥処理ゾーン14の入口側通過孔13Aから出口側通過孔14Aまでの間には、千鳥状に配置された10本以上のロール32、32…が配置され、これらのロール32間にフィルム22が掛け渡される。そして、フィルム22を複数のロール32に接触させながら搬送しつつ乾燥させる。この場合、テンター処理後のロール乾燥処理開始時におけるフィルム22の溶剤含有量は3～8湿量基準重量%の範囲内になるように規制される。フィルム22の溶剤含有量（湿量基準重量%）を前記した範囲内に特定するには、テンター処理ゾーン13内に供給する風の温度及び供給風量と、テンター処理ゾーン13内から排出する排出風量を制御することによって乾燥速度を調整する。

#### 【0031】

ロール乾燥処理ゾーン14には熱風供給口27から熱風が供給され、フィルム22から揮発した溶媒を含む熱風はエア排出口29から排出される。ロール乾燥処理ゾーン14に供給される熱風の温度は、ロール乾燥処理中におけるフィルム22の表面温度を該フィルム22の $T_g$ （ガラス転移点温度） $-15^{\circ}\text{C} \sim T_g$ の範囲内に特定するように制御する。また、フィルム22の搬送方向の伸び率を $-2\% \sim 3\%$ の範囲内に特定する。フィルム22の搬送方向の伸び率を前記した範囲に特定するには、ロール乾燥処理ゾーン14と巻取装置34との間に設けられたダンサローラ31によって搬送テンションを調整することにより制御する。

#### 【0032】

次に上記の如く構成されたフィルム製造装置を用いたフィルム製造方法について説明する。

#### 【0033】

流延バンド18上にドーブを流延すると、流延されたドーブ中の有機溶媒はフィルム22のエア面側から蒸発する。これにより、流延バンド18上に流延されたドーブの膜には自己支持性が生じるので、この状態でドーブの膜を流延バンド18からフィルム22として剥離する。剥離されたフィルム22は、テンター処理ゾーン13においてテンター処理を行った後に、ロール乾燥処理ゾーン14でロール乾燥処理される。この場合、テンター処理後のロール乾燥処理開始時におけるフィルムの溶剤含有量を3～8湿量基準重量%の範囲内、より好ましくは4

～7 湿量基準重量%の範囲内に特定することが重要である。これは、ロール乾燥処理開始時のフィルムの溶剤含有量が8 湿量基準重量%を超えて多過ぎると、換言するとテンター処理中のフィルムの溶剤含有量（湿量基準重量%）が多過ぎると、テンター処理におけるフィルム面の面状改善効果が低下し、フィルム面に発生した皺の改善効果が低下するだけでなく、テンター処理ゾーンを通したことで却って一部の流延ベコが固定化してしまうためである。即ち、流延ベコの種類のうち、フィルムの搬送方向の流延ベコはテンター処理でもある程度改善されるが、フィルムの幅方向の流延ベコはテンター処理では改善されずに却って固定化されてしまう。逆に、テンター処理後のロール乾燥処理開始時におけるフィルムの溶剤含有量が3 湿量基準重量%を下回って少な過ぎると、ロール乾燥処理ゾーン14での流延ベコの改善効果が低下する。

#### 【0034】

また、ロール乾燥処理中において、新たな皺の発生や光学特性（ $R_e$ 、 $R_{th}$ ）の劣化を生じさせることなく、流延ベコの改善効果を高めるには、フィルムの表面温度を該フィルムの $T_g$ （ガラス転移点温度） $-15^{\circ}C \sim T_g$ の範囲内に特定すると共に、フィルムの搬送方向の伸び率を $-2\% \sim 3\%$ の範囲内に特定することが重要である。これは、ロール乾燥処理中におけるフィルムの表面温度が $T_g - 15^{\circ}C$ を下回って低過ぎると、流延ベコの改善効果が小さくなるためである。一方、フィルムの表面温度が $T_g$ を超えて高過ぎると、フィルム中の可塑剤が飛散し易くなり、飛散した可塑剤がフィルムに付着して外観故障が発生し易くなるためである。また、流延ベコの改善効果を高めるためには、フィルムの搬送方向の伸び率を大きくした方が良いが、伸び率を $3\%$ を超えて大きくし過ぎると、それに起因する皺が新たに発生し易くなると共に、光学フィルムとして重要な光学特性（ $R_e$ 、 $R_{th}$ ）が劣化し易くなる。また、ロール乾燥処理ゾーン14のロール本数は10本以上が好ましいが、これは上記したロール乾燥条件（フィルムの乾燥開始時の溶剤含有量（湿量基準重量%）、乾燥中のフィルム表面温度、フィルム伸び率）の環境下でロールとフィルム面との物理的な接触によって流延ベコが改善されるので、フィルムを10本以上のロールに接触させることが好ましいためである。また、ロール乾燥条件下のロール乾燥ゾーンにフィルム22

を 1 分以上滞在させることがより好ましい。

【 0 0 3 5 】

ロール乾燥処理ゾーン 1 4 でロール乾燥処理されたフィルムは、巻取装置に巻き取られる。これにより、フィルムの製造速度を落とさなくても皺や流延ベコのない平滑性及び平面性の良いフィルムを製造することができる。従って、かかるフィルム製造方法で製造されたフィルムは、偏光板又は LCD 用フィルムとして最適である。

【 0 0 3 6 】

尚、本発明に用いられる高分子材料は特に限定されないが、セルロースエステルを用いることが好ましい。また、セルロースエステルの中では、セルロースアシレートをを用いることが好ましく、特に、セルロースアセテートを使用することが好ましい。さらに、このセルロースアセテートの中では、その平均酢化度が 5 7. 5 ないし 6 2. 5 % (置換度: 2. 6 ないし 3. 0) のセルローストリアセテート (TAC) を使用することが最も好ましい。酢化度とは、セルロース単位重量当りの結合酢酸量を意味する。酢化度は、ASTM: D-817-91 (セルロースアセテート等の試験方法) におけるアセチル化度の測定および計算に従う。

【 0 0 3 7 】

本発明に用いられる溶媒を、塩素系有機溶媒を主溶媒とすることも、非塩素系有機溶媒を主溶媒とすることも可能であるが、非塩素系有機溶媒を主溶媒とすることが環境の面でより好ましい。

【 0 0 3 8 】

塩素系有機溶媒とは、一般的にハロゲン化炭化水素化合物を意味しており、代表的な例として、ジクロロメタン (塩化メチレン)、クロロホルムが挙げられるが、これらに限定されるものではない。また非塩素系有機溶媒としては、エステル類、ケトン類、エーテル類、アルコール類などがあるが、これらに限定されるものではない。溶媒は、市販品の純度であれば、特に制限される要因はない。溶媒は、単独 (100 重量%) で使用しても良いし、炭素数 1 ないし 6 のエステル類、ケトン類、エーテル類、アルコール類を混合して使用するものでもよい。使

用できる溶媒の例には、エステル類（例えば、酢酸メチル、メチルホルメート、エチルアセテート、アミルアセテート、ブチルアセテートなど）、ケトン類（例えば、アセトン、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンなど）、エーテル類（例えば、ジオキサン、ジオキソラン、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、メチル-*n*-ブチルエーテルなど）、アルコール類（例えば、メタノール、エタノール、ブタノールなど）などが挙げられる。なお、本発明に用いられる有機溶媒には、前述した塩素系有機溶媒と非塩素系有機溶媒とを混合して用いることも可能である。

#### 【 0 0 3 9 】

本発明のドーブ中に添加する可塑剤としては、リン酸エステル系（例えば、トリフェニルホスフェート（以下、T P P と称する）、トリクレジルホスフェート、クレジルジフェニルホスフェート、オクチルジフェニルホスフェート、ジフェニルビフェニルホスフェート（以下、B D P と称する）、トリオクチルホスフェート、トリブチルホスフェートなど）、フタル酸エステル系（例えば、ジエチルフタレート、ジメトキシエチルフタレート、ジメチルフタレート、ジオクチルフタレートなど）、グリコール酸エステル系（例えば、トリアセチン、トリブチリン、ブチルフタリルブチルグリコレート、エチルフタリルエチルグリコレート、メチルフタリルエチルグリコレート、ブチルフタリルブチルグリコレートなど）及びその他の可塑剤を用いることができる。

#### 【 0 0 4 0 】

紫外線吸収剤としては例えば、オキシベンゾフェノン系化合物、ベンゾトリアゾール系化合物、サリチル酸エステル系化合物、ベンゾフェノン系化合物、シアノアクリレート系化合物、ニッケル酢塩系化合物及びその他の紫外線吸収剤を用いることができる。特に好ましい紫外線吸収剤は、ベンゾトリアゾール系化合物やベンゾフェノン系化合物である。

#### 【 0 0 4 1 】

##### 【実施例】

次に、本発明のフィルム製造方法による実施例を説明する。

#### 【 0 0 4 2 】

セルローストリアセテートを溶媒に溶解した溶液に、可塑剤としてトリフェニルホスフェート（ＴＰＰ）を添加してドープを調製した。このドープを流延バンド上に流延し、該流延したドープを流延バンドからフィルムとして剥離し、剥離したフィルムをテンター処理を行った後に、ロール乾燥処理を行い、厚みが 8 0  $\mu$  m のフィルムを製造した。

【 0 0 4 3 】

実施例 1 ～ 7 は、ロール乾燥処理開始時のフィルムの溶剤含有量（湿量基準重量％）（以下「フィルム溶剤含有量」という）、ロール乾燥処理中のフィルムの表面温度（以下「フィルム表面温度」という）、ロール乾燥処理中のフィルムの搬送方向の伸び率（以下「フィルム伸び率」という）の全ての条件が本発明を満足する場合である。

【 0 0 4 4 】

比較例 1 はフィルム溶剤含有量（湿量基準重量％）が本発明の下限である 3 重量％から外れる場合である。

【 0 0 4 5 】

比較例 2 はフィルム溶剤含有量（湿量基準重量％）が本発明の上限である 7 重量％から外れる場合である。

【 0 0 4 6 】

比較例 3 はフィルム表面温度が本発明の下限である  $T_g - 15^{\circ} \text{C}$  から外れる場合である。

【 0 0 4 7 】

比較例 4 はフィルム表面温度が本発明の上限である  $T_g^{\circ} \text{C}$  から外れる場合である。

【 0 0 4 8 】

比較例 5 はフィルム伸び率が本発明の上限である + 3 % から外れる場合である。

【 0 0 4 9 】

比較例 6 はフィルム伸び率が本発明の下限である - 2 % から外れる場合である。

## 【 0 0 5 0 】

尚、ロール処理乾燥ゾーンのフィルム滞在時間は1分、又は2分とすると共に、ロール処理乾燥ゾーンのロール本数は10本、又は20本とし、本発明の好ましい条件を満足するようにした。尚、ガラス転移点温度は、TMA（熱機械分析装置）で測定した。また、フィルムの搬送方向の伸び率において、プラス（+）はフィルムの伸びを示し、マイナス（-）はフィルムの収縮を示す。

## 【 0 0 5 1 】

そして、実施例の条件で製造したフィルムと比較例の条件で製造したフィルムについて、流延ベコの改善状態、フィルムの光学特性、フィルム面に残存するその他の欠陥を比較した。比較結果を表1に示す。

## 【 0 0 5 2 】

【表1】

	ロール乾燥 処理開始 時のフィル ムの溶剤 含有量 (湿量基準 重量%)	ロール乾燥 処理中の フィルムの 表面の 温度 (°C)	ロール乾燥 処理中の フィルムの 伸び率 (%)	ロール乾燥 処理ゾーンの フィルムの 滞在時間 (分)	ロール乾燥 処理ゾーンの ロール 本数 (本)	流延ベコの 改善状況	フィルムの 光学特性	フィルム面 でのその他 の欠陥
比較例1	2	Tg°C	+0.5%	2分	20本	△	○	
実施例1	3	Tg	+0.5	2	20	○	○	
実施例2	6	Tg	+0.5	2	20	◎	○	
比較例2	8	Tg	+0.5	2	20	◎	○	弱い細スジ
実施例3	6	Tg-10°C	+0.5	2	20	◎	○	
実施例4	6	Tg-15°C	+0.5	2	20	○	○	
比較例3	6	Tg-20°C	+0.5	2	20	×	○	
比較例4	6	Tg+10°C	+0.5	2	20	◎	○	スジバリ
実施例5	6	Tg	-2	2	20	○	○	
実施例6	6	Tg	+3	2	20	◎	○	
比較例5	6	Tg	+4	2	20	◎	×	スジ状
実施例7	6	Tg	+0.5	1	10	○	○	
比較例6	6	Tg	-3	1	20	×	○	

表1はその結果であり、流延ベコの評価としては、◎は流延ベコが全く見えない、○は流延ベコがほとんど見えない、△は流延ベコが散発的に見える、×は流延ベコが連続して見えるとし、○以上を合格とした。また、フィルムの光学特性はReの変化で評価し、基準値の±10%以内であれば合格の○とし、それを外れる場合は不合格の×とした。

## 【 0 0 5 3 】

表1の結果から分かるように、実施例1～7は、流延ベコ及び光学特性ともに

合格であり、フィルム面には皺（スジやスジバリ等）等その他の欠陥も見られなかった。

## 【 0 0 5 4 】

一方、比較例 1 は、流延ベコが△であり、これはフィルム溶剤含有量（湿量基準重量％）が低すぎるために、ロール乾燥処理での流延ベコの改善効果が小さくなったためと考察される。比較例 2 は、流延ベコ及び光学特性は合格であったが、フィルム面に弱い細スジが見られた。これは、フィルム溶剤含有量（湿量基準重量％）が高すぎたために、テンター処理での面状改善効果が小さくなり、十分な皺解消作用が発揮されなかったためと考察される。比較例 3 は、流延ベコの評価が×であり、これはフィルム表面温度が低すぎたためにロール乾燥処理での流延ベコの改善効果が小さくなったためと考察される。比較例 4 は、流延ベコ及び光学特性は合格であったが、フィルム面にスジバリが見られた。これは、フィルム表面温度が高すぎたためにロール乾燥処理において新たな皺が生じたものと考察される。比較例 5 は、光学特性が×であり、これはフィルム伸び率が大きすぎたために R e の変化が大きくなったものと考察される。比較例 6 は、流延ベコが×であり、これはフィルム伸び率が小さすぎたためにロール乾燥処理での流延ベコの改善効果が小さくなったためと考察される。

## 【 0 0 5 5 】

このように、ロール乾燥処理開始時のフィルム溶剤含有量、ロール乾燥処理中のフィルム表面温度及びフィルム伸び率の全ての条件を満足することで、平滑性、平面性に優れたフィルムを製造することができる。

## 【 0 0 5 6 】

【表 2】

	ロール乾燥 処理開始 時のフィル ムの溶剤 含有量 (湿量基準 重量%)	ロール乾燥 処理中の フィルムの 表面の 温度 (°C)	ロール乾燥 処理中の フィルムの 伸び率 (%)	ロール乾燥 処理ゾー ンのフィル ム滞在時間 (分)	ロール乾燥 処理ゾー ンのロール 本数 (本)	流延ベコの 改善状況	フィルムの 光学特性
A	6	T <sub>g</sub>	+0.5	1	20	◎	○
B	6	T <sub>g</sub>	+0.5	1	10	○	○
C	6	T <sub>g</sub>	+0.5	1	7	△	○

表 2 は、ロール乾燥処理ゾーンでのロール本数の影響を調べたもので、ロール本数 2 0 本、1 0 本、7 本の 3 通りに変えた以外は同じ条件とした。その結果、流延ベコの改善効果はロール本数が多くなるほど良くなることが分かる。また、ロール本数が本発明の好ましい条件である 1 0 本を下回る 7 本では、フィルム面にスジ状の皺が見られた。

【 0 0 5 7 】

【発明の効果】

以上説明したように本発明に係るフィルム製造方法によれば、通常の溶液製膜法におけるテンター工程やロール乾燥工程をそのまま利用して生産性を低下させることなくフィルム面に発生する皺と流延ベコの両方を効果的に改善できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明のフィルム製造方法を適用するフィルム製造装置 1 0 を示す概略図

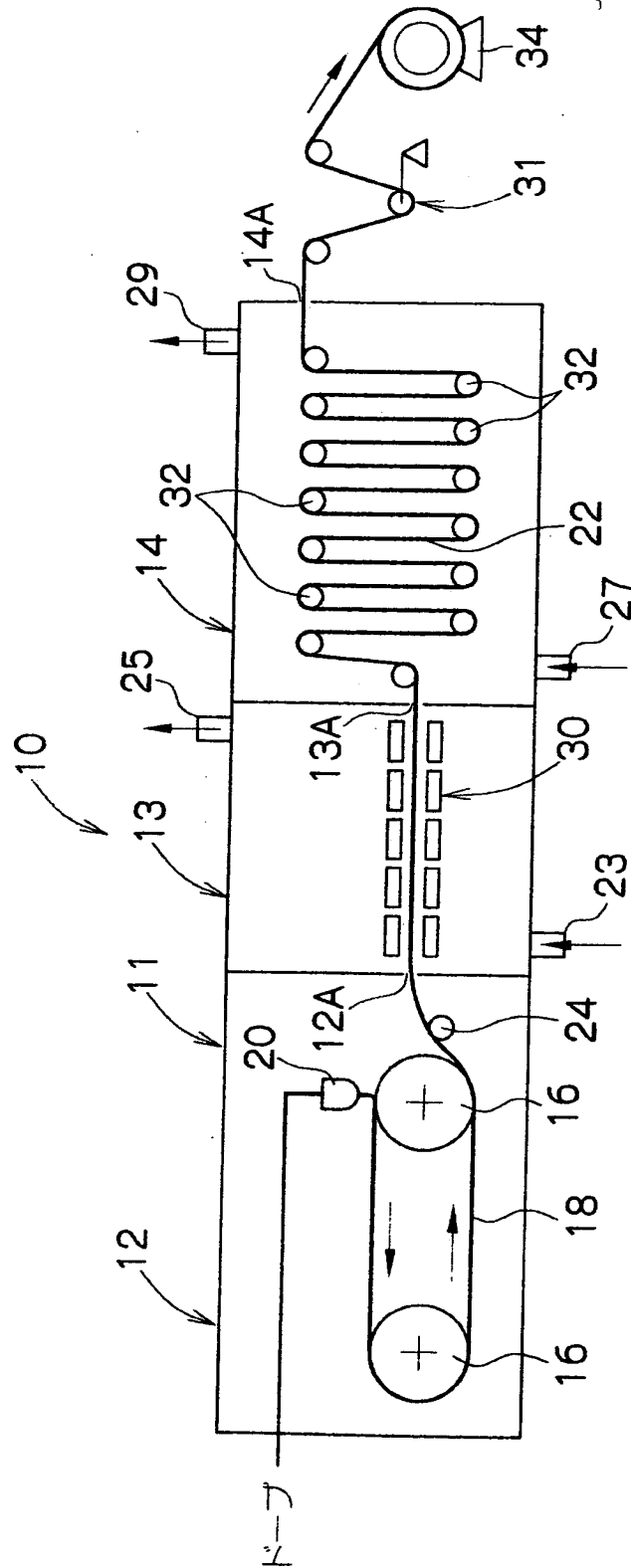
【符号の説明】

1 0 …フィルム製造装置、1 2 …バンドゾーン、1 3 …テンター処理ゾーン、1 4 …ロール乾燥処理ゾーン、1 6 …支持ローラ、1 8 …流延バンド、2 0 …流延ダイ、2 2 …フィルム、2 4 …剥離ロール、3 0 …テンター装置、3 1 …ダンサローラ、3 2 …ロール、3 4 …巻取装置

【書類名】

図面

【図 1】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 通常の溶液性膜法におけるテンター工程やロール乾燥工程をそのまま利用して生産性を低下させることなくフィルム面に発生する皺と流延ベコの両方を効果的に改善できる。

【解決手段】 高分子材料を溶媒に溶解したドープを流延バンド 1 8 上に流延し、該流延したドープを流延バンド 1 8 からフィルム 2 2 として剥離し、剥離したフィルムをその幅方向に延伸又は規制するテンター処理を行った後に、前記フィルム 2 2 を複数のロール 3 2 に掛け渡して搬送しつつ乾燥させるロール乾燥処理を行うフィルム製造方法において、テンター処理後のロール乾燥処理開始時におけるフィルム 2 2 の溶剤含有量を 3 ～ 8 重量%の範囲内にし、ロール乾燥処理中におけるフィルム表面温度を該フィルム 2 2 の  $T_g$ （ガラス転移点温度） $-15^{\circ}\text{C}$  ～  $T_g$  の範囲内にすると共にフィルム搬送方向の伸び率を  $-2\%$  ～  $3\%$  の範囲内にする。

【選択図】 図 1

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000005201]

1. 変更年月日	1990年 8月14日
[変更理由]	新規登録
住 所	神奈川県南足柄市中沼210番地
氏 名	富士写真フイルム株式会社